

see English Equivalent US 4,584,342

LIQUID SILICONE RUBBER COMPOSITION

Publication number: JP60179417

Publication date: 1985-09-13

Also published as:



US4584342 (A1)

Inventor: KONDOW KIYOHIRO

Applicant: SHINETSU CHEM IND CO

Classification:

- **International:** C08G59/00; C08G59/18; C08G59/20; C08G59/30;
C08G59/40; C08L63/00; C08L79/00; C08L79/04;
C08L83/06; C08L83/07; C08L83/08; H01B3/46;
C08G59/00; C08L63/00; C08L79/00; C08L83/00;
H01B3/46; (IPC1-7): C08G59/20; C08G59/40;
C08L83/06; C08L83/08

- **European:** C08L83/06; C08L83/08; H01B3/46

Application number: JP19840035725 19840227

Priority number(s): JP19840035725 19840227

[Report a data error here](#)

Abstract of JP60179417

PURPOSE: A rapid-curing liquid silicone rubber composition free of catalyst poisoning, comprising specified two kinds of organopolysiloxanes and an epoxy curing catalyst. **CONSTITUTION:** A liquid silicone rubber composition comprising an organopolysiloxane of formula I containing at least two epoxy groups in the molecule (wherein R<1> is H, a 9C or lower organic group, or OH, R<2> is a group of formula II, III, IV, or V, a is a positive number <=4 and b is a positive number <=1), an organopolysiloxane of formula VI containing at least two amino groups in the molecule (wherein R<3> is H, a 9C or lower organic group, or OH, R<4> is a group of formula VII or VIII, c is a positive number <=4, and d is a positive number <=1), and an epoxy curing catalyst (e.g. tributylamine or phenylimidazole). This composition cures at room temperature or by heating. This composition is freed from drawbacks such as catalyst poisoning and inhibition by oxygen and, besides, it does not form by-products when cured, so that it can give moldings of high dimensional stability.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

3. 発明の詳細な説明

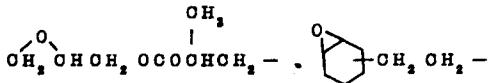
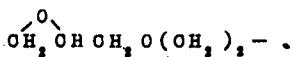
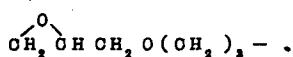
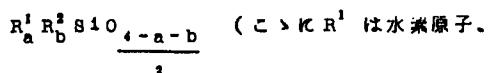
本発明は液状シリコーンゴム組成物、特に触媒のない速硬化性の液状シリコーンゴム組成物に関するものである。

液状シリコーンゴム組成物については結合型、付加反応型、有機過酸化物加硫型など各種のものが知られているが、湿気硬化型とも云われている。結合型のものは室温で硬化するけれども厚さ1mm程度のものでも硬化に1日以上が必要とされ、付加反応型のものは加熱によって短時間で硬化するが、白金系触媒が被毒しやすいために応用範囲が限定されるという不利があり、また有機過酸化物加硫型のものも加熱によって短時間で加硫されるけれども、これには酸素の影響を受け易く、表面が硬化しないことがあるという欠点がある。

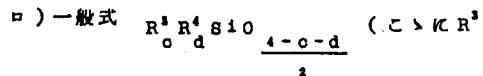
本発明はこのような不利を解決した液状シリコーンゴム組成物に関するものであり、これはイ)一般式

$H_2N(CH_2)_nNH(OH_2)_d-$ で示される基、nは4以下の正数、dは1以下の正数)で示される1分子中に少なくとも2個のアミノ基を含むオルガノポリシロキサン、ハ)エポキシ硬化触媒とかなることを特徴とするものである。

すなわち、本発明者らは液状シリコーンゴムの改質について種々検討した結果、上記した一般式で示されるエポキシ基含有オルガノポリシロと上記した一般式で示されるアミノ基含有オルガノポリシロキサンの配合物がエポキシ硬化触媒の存在下室温もしくは加熱下で短時間で硬化すること。これには触媒毒、酸素阻害などの欠点がなく、硬化時に反応生成物が副生することもないのです法精度の高い成形品が得られること。さらにはこの硬化時におけるエポキシ基とアミノ基との反応熱がその硬化に利用できるので大型注成型などを内部硬化が早く、均一に硬化させることができることを見出すと共に、これによれば充填剤な



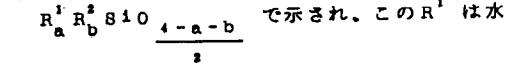
から選択される基、aは4以下の正数、bは1以下の正数)で示される。1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を含むオルガノポリシロキサン。



水素原子、同種または異種の炭素数 9 以下の1価有機基、水酸基から選択される原子または基、
 R^4 は $H_2N(OH_2)_d-$ または

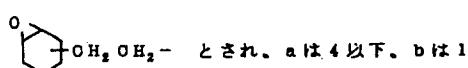
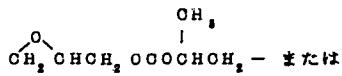
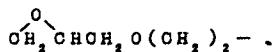
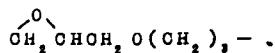
などを添加しなくてもゲル状物から硬度(JIS)80のものまでを容易に得ることができ、体積抵抗が $10^{10} \sim 10^{12} \Omega cm$ のように低く、帯電防止性、耐離性にもすぐれたシリコーンゴム成形品を得ることができることを確認して本発明を完成させた。

本発明の組成物を構成するイ)成分としてのオルガノポリシロキサンは前記したように一般式

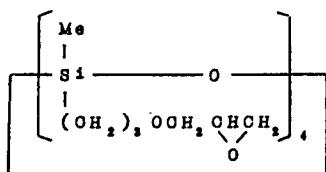
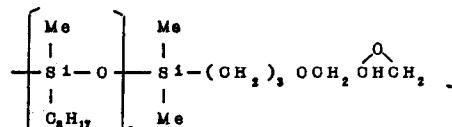
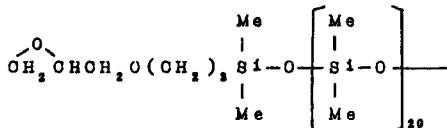
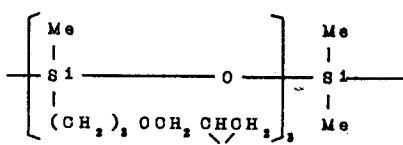
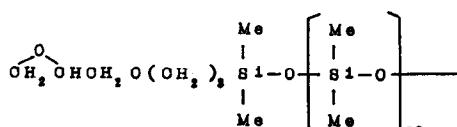
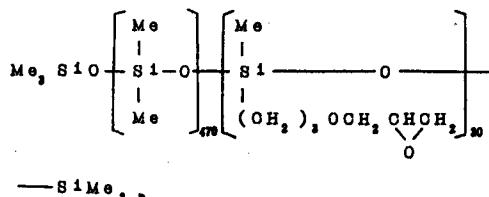
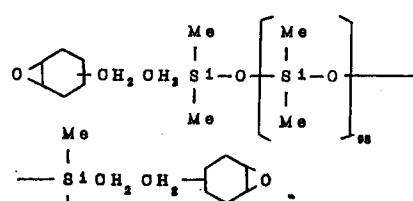
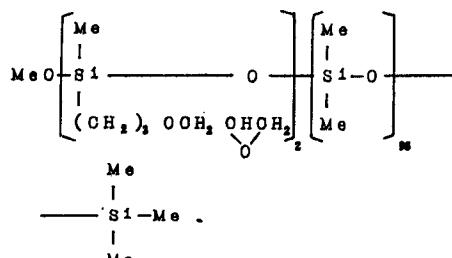
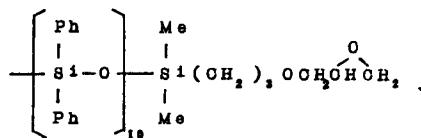
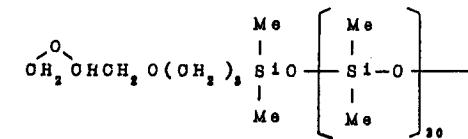
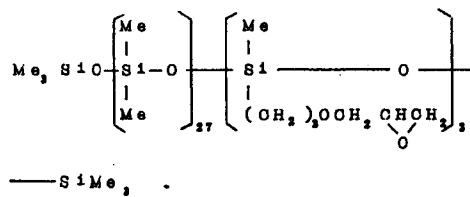


素原子、またはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基などのアリール基、さらにはこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換したクロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、などで例示される炭素数9以下の1価の有機基、さらにはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などの水酸基から選択さ

れる同種または異種の原子または基で、R² は



以下の正数とされるものであるが、これはその1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を含むものとする必要がある。このようなエポキシ基含有オルガノポリシロキサンとしては



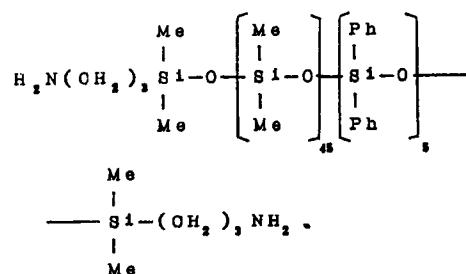
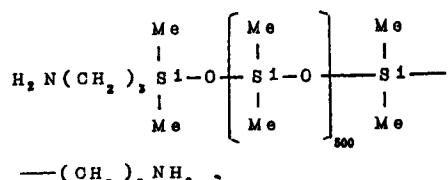
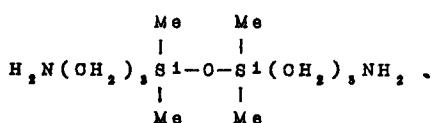
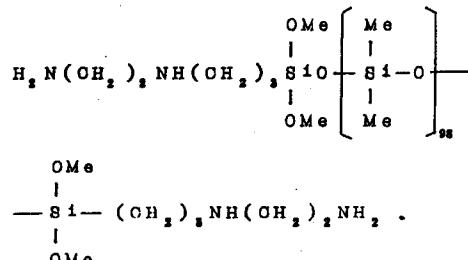
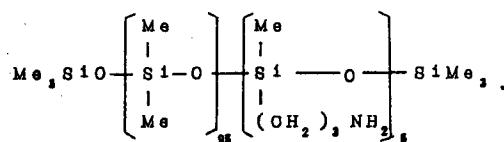
(例中のMeはメチル基、Phはフェニル基を示す。以下同じ)などが例示され、これが直鎖状、環状のいずれでもまた側鎖状のものであつてもよいが、この組成物が液状であるということから25°Cにおける粘度が1~1.0×10⁶~8の範囲のものとすることがよい。このようなオルガノポリシロキサンは対応するエポキシ基を含有す

るアルコキシラン、またはジシロキサン、トリシロキサン、テトラシロキサンなどの低分子シロキサンとジメチルシロキサンとを公知の方法で平衡化するか、該当するオルガノシランの加水分解によつて得ることができるが、これらの原料から生成するオルガノポリシロキサン中に混入するアルコキシ基、シラノール基、ハログン原子などは本組成物の反応とは本質的に関係がないので、その少量の残存、混入は差支えがない。

つぎに本発明の組成物を構成するロ)成分としてのオルガノポリシロキサンは前記したように一般式 $R_c^3 R_d^4 SiO_{4-o-d}$ で示され、この R^3

は前記した R^1 と同様のものであり、 R^4 は $H_2N(CH_2)_n -$ または $H_2N(CH_2)_n NH(CH_2)_n -$ で示される基とされ。が 4 以下、d が 1 以下の正数とされるものであるが、これはその 1 分子中に少なくとも 2 個のアミノ基を含むものとする必要

がある。このようなアミノ基含有オルガノポリシロキサンとしては、



などが例示されるが、これは直鎖状、環状のいずれであつても、また側鎖状のものであつてもよく、この組成物が液状であるということからこれは 25°Cにおける粘度が $1 \sim 1.0 \times 10^6$ cS の範囲のものとすることがよい。このようなオルガノポリシロキサンは前記したエポキシ基含有オルガノポリシロキサンと同様に、対応するアミノ基を

含有するアルコキシランまたはジシロキサン、トリシロキサン、テトラシロキサンなどの低分子シロキサンとジメチルシロキサンとを公知の方法で平衡化するか、該当するオルガノシランの(共)加水分解によつて得ることができるが、これらの原料から生成するオルガノポリシロキサン中に混入するアルコキシ基、シラノール基、ハログン原子などは少量であれば特に除去する必要はない。

また、本願の組成物は上記したイ)成分としてのエポキシ基含有オルガノポリシロキサンとロ)成分としてのアミノ基含有オルガノポリシロキサンとの配合物にハ)成分としてエポキシ硬化触媒を添加することによつて作られるが、このエポキシ硬化触媒は公知のものでよく、これにはトリブチルアミンなどの脂肪族第 3 級アミン類、フェニルイミダゾールなどのイミダゾール類、トリフェニルfosfin などの第 3 級ホスфин類、第 4 級アンモニウム塩、トリフルオロホウ素錯塩類

などが例示されるが、このトリフルオロホウ素類は用途によつては発熱が障害となり、第4級アンモニウム塩¹は溶解性付与が難しいので、第3級アミン類、イミダゾール類、ホスフイン類の使用が有利とされる。なお、この触媒の添加量はイ)、ロ)成分合計量に対し、0.01～1.0%、好ましくは0.1～5%程度とすればよい。

本発明の組成物は上記したイ)～ハ)成分の混合によつて得ることができるが、3成分の混合粘度が $1 \times 10^4 \sim 8$ 以下になるように調整することが液状としてこの組成物を取扱うに必要である。この3成分は必要に応じ1液、2液、3液などの任意の形で保存され、使用時にこれらを均一に混合して使用よいが、1液とする場合には低温貯蔵が必要であつたり、あるいは熱によつて活性化される触媒を選択する必要がある。これらの3成分は相溶させることが必須とされるので、これらが相溶しない場合にはこのオルガノポリシロ

キサンを加熱するか、これらのオルガノポリシリコサンを溶剤溶液として混和することがよく、オルガノポリシリコサンとエポキシ硬化触媒とをはじめ熱処理することも有効な方法とされる。また、このイ)成分としてのエポキシ基含有オルガノポリシリコサンとロ)成分としてのアミノ基含有オルガノポリシリコサンとの配合比はその混合時の相溶性が等量に近いほどよく、これが著しく離れると加熱しても容易に相溶せず相分離して均一な硬化物が得られず、また硬化しても強度が著しく劣つたものとなるので、その硬化性、硬化物の性質という面からはエポキシ基/アミノ基のモル比が0.2～5.0となる範囲、好ましくは0.8～2.5となる範囲とすることがよいが、この混合物が相分離するようなときには必要量の溶剤、例えばキシレンなどのような炭化水素系溶剤を添加すればみやかに硬化させることができる。なお、このエポキシ基とアミノ基の官能基の組合せにつ

いては多官能エポキシシリコサンと二官能アミノシリコサンとの組合せが好ましいが、高分子量のエポキシシリコサンと低重合度のアミノポリシリコサンとの組合せは等量配合から離れても相溶性があるので好ましいものとされる。

本発明の組成物は室温でも硬化させることができる。この反応は発熱反応であることから、硬化はこの熱によつて促進されるが、短時間で硬化物を得るためにには70～150℃に加熱することができる。これによれば1～20時間の加熱で容易に目的とする硬化物を得ることができる。

このようにして得られた硬化物は広い範囲の体積抵抗値をとることができ、例えば $10^{10} \sim 10^{12} \Omega \text{ cm}$ の抵抗値をもつ硬化物を得ることもできるが、これは帯電減衰時間が短かく、すぐれた静電防止性をもつ硬化物を与えるので各種用途をもつ被覆剤としても有用とされるほか、JIS硬度8.5のような高硬度で透明な硬化物とすることもでき、こ

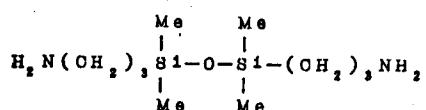
れを紙や基材に塗布して硬化させれば重刻離ブレードの剥離性能をもつ被膜を与えることができる。

なお、本発明の組成物は前記したようにイ)～ハ)成分の混合によつて得ることができるが、シリコーンゴム用として従来公知の各種充填剤、顔料、可塑剤、溶剤、その他の注加剤を添加してもよく、これによれば注型材、絶縁材、塗料、被覆材、成形材料などとして各種方面に広く利用することができる。

つぎに本発明の実施例をあげるが、例中の部は重量部を、粘度は25℃における測定値を示したものである。

実施例1～3

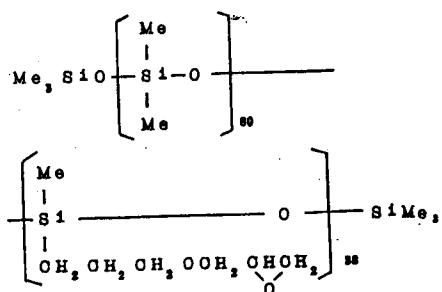
下記に示した3種のエポキシ基含有オルガノポリシリコサンに式



(以下B-1と略記する)で示されるアミノ基含有ジシロキサンを第1表に示した量で添加したのち、触媒としての2-エチル-4-メチルイミダゾールをこのシロキサン合計量に対し0.5%添加し、この組成物を100°Cに4時間加熱したところ透明な硬化物が得られたので、この物性をしらべたところ、これらは第1表に併記したとおりの結果を示した。

(エポキシ基含有オルガノポリシロキサン)

A-1

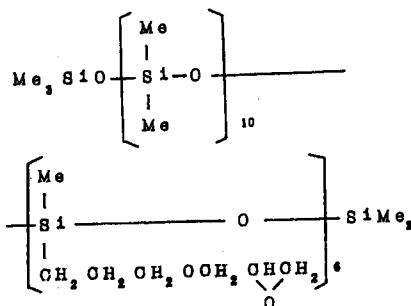


粘度：2000cS、エポキシ当量：350

第1表

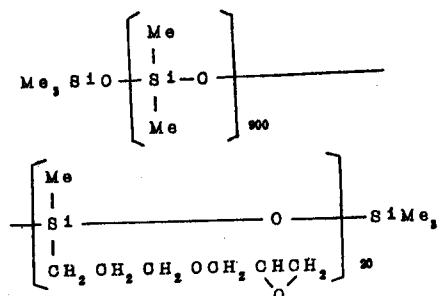
系	シロキサン組成(g)		硬化物性		体積抵抗 (0 cm)
	エポキシ基含有 シロキサン	アミノ基含有 シロキサン	外観	硬さ (JIS)	
1	A-1 35.0	B-1 1.24	透明	8.5	3×10 ⁻¹⁰
2	A-2 33.0	B-1 1.24	-	6.7	1×10 ⁻¹¹
3	A-3 40.0	B-1 1.24	-	2.5	8×10 ⁻¹²

A-2



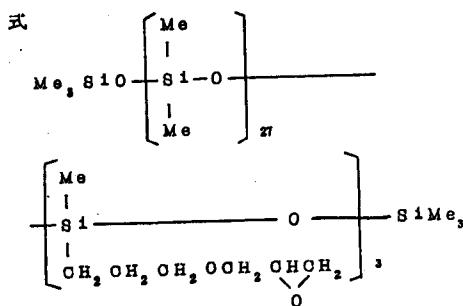
粘度：100cS、エポキシ当量：330

A-3



粘度：20,000cS、エポキシ当量：4000

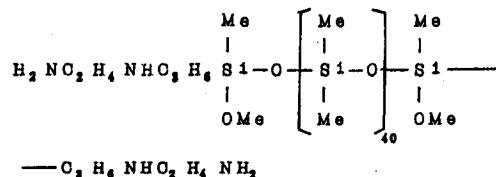
実施例4～7



で示されるエポキシ基含有オルガノポリシロキサン(以下A-4と略記する)に、実施例1で使用したアミノ基含有オルガノポリシロキサンB-1を第2表に示した量で添加したのち、これに触媒としての2-フェニルイミダゾールをシロキサン合計量に対し1%量添加して組成物を作り、これを70°Cで10時間加熱して硬化させ、その物性をしらべたところ、第2表に併記した結果が得られた。

実施例 8

実施例 1 で使用したエポキシ基含有オルガノボリシロキサン A-1 の 5.3 g に、式



で示されるアミノ基含有オルガノボリシロキサン（以下 B-2 と略記する）16.7 g と触媒としてのトリフェニレンホスフィン 0.22 g を添加して組成物を作つたところ、このものは全体が濁つており、70°C で 20 時間加熱しても硬化しなかつた。

しかし、この組成物にキシレン 5.0 g を加えたところ、これは透明に溶解し、このものは 70°C、20 時間の加熱で均一な硬化物となつた。

表 2

番 号	シロキサン組成		相溶性 (JIS)	硬さ (JIS)
	エポキシ基含有 シロキサン(g)	アミノ基含有 シロキサン(g)		
4	A-4 4.50	B-1 1.24	0.5	良好
5	A-4 9.00	1.24	1.0	#
6	A-4 18.00	1.24	2.0	#
7	A-4 36.00	1.24	4.0	#
比較例 1	54.00	1.24	6.0	ゲル状

実施例 9～11

実施例 1 および実施例 4～7 で使用したエポキシ基含有オルガノボリシロキサン A-1、A-4 の 7.5 g に、実施例 1 で使用したアミノ基含有オルガノボリシロキサン B-1 を第 3 表に示した量で添加すると共に、これに触媒としての 2-エチル-4-メチルイミダゾールと比表面積が 7 m²/g であるシリカ粉末を第 3 表に示した量で添加して組成物を作り、これらを 100°C で 5 時間加熱して得た硬化物についての物性をしらべたところ、第 3 表に併記したとおりの結果が得られた。

第3表

	実験例 A	9	10	11
エボキシ基含有 シリカサン(g)	A-1	75	A-1	75
アミノ基含有 シリカサン(g)	B-1	25	B-1	25
合 成 触 媒 (g)		0.5	0.5	0.4
粉末シリカ(g)	—	—	100	82.5
外 観	透明	白色	白色	
比 重	1.04	1.50	1.50	
燃 焼 (JIS)	7.8	9.0	6.4	
型 引張り強さ (kg/cm ²)	2.0	5.0	2.0	
物 性 ϵ (1 KHz)	4.9	4.8	3.7	
$\tan \delta$ (1 KHz)	0.005	0.01	0.009	
体積抵抗 (Ω cm)	7×10^{16}	2×10^{11}	5×10^{12}	
荷電減衰 *	3秒	3秒	3秒	
テープ剥離力 ** (g)	300	550	50	

(社) * …比較のため行なった付加型板状シリコーンゴム
KB 1204(信越化学工業(株)製商品名)のものは
5分である。

**…クラフトテープを圧着後剥離したときの値。